

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3138474 A1**

⑤ Int. Cl. 3:  
**C23C3/02**

⑳ Aktenzeichen:  
㉔ Anmeldetag:  
㉕ Offenlegungstag:

P 31 38 474.9  
26. 9. 81  
14. 4. 83

⑦ Anmelder:

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH, 6000 Frankfurt, DE

⑧ Erfinder:

Gemmler, Armin, Dr.rer.nat., 7902 Blaubeuren, DE; Jostan,  
Josef L., Dr.rer.nat., 7900 Ulm, DE

Behördenamt

⑤ **»Verfahren zur selektiven chemischen Metallisierung«**

Auf einer elektrisch isolierenden Substratoberfläche wird insbesondere ein elektrisches Leiterbahnenmuster nach einem chemischen Additivverfahren erzeugt, bei dem zunächst die Substratoberfläche unmittelbar durch die Strahlung einer Strahlungsquelle, vorzugsweise ein Intensitätsmodulierbarer Laser, aktiviert wird. Diese aktivierten Gebiete werden anschließend haftfest metallisiert, z.B. durch außenstromlose Metallisierungsverfahren.  
(31 38 474)

DE 3138474 A1

DE 3138474 A1

3138474

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH  
Theodor-Stern-Kai 1  
D-6000 Frankfurt (Main) 70

Z13 PTL-UL/Ja/rB  
UL 81/89

Patentansprüche

- ① Verfahren zur selektiven chemischen Metallisierung, insbesondere auf elektrisch isolierenden Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem strahlungsempfindlichen Bereich einer Substratoberfläche durch eine
- 05 fokussierbare elektromagnetische Strahlung Gebiete gebildet werden, die selektiv Teile von mindestens einer Aktivierungslösung adsorbieren und/oder die selektiv aktiviert werden, und daß auf derart behandelte Gebiete eine haftfesteste Metallisierung aufgebracht wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich aus einer auf die Substratoberfläche aufgetragenen strahlungsempfindlichen Schicht besteht und/oder aus einem Substratoberflächenteil, der mit einer strahlungsempfindlichen Lösung benetzt wird und/oder der durch eine Lösung
- 15 strahlungsempfindlich wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Gebiet dadurch gebildet

...

wird, daß die elektromagnetische Strahlung einen selektiven Aufschluß und/oder eine selektive Aufräuhung und/oder eine Erweichung von mindestens einem Bereich bewirkt.

- 05 4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Schicht aus einem polymerisierbaren bzw. depolymerisierbaren Material gebildet wird, daß durch die elektromagnetische Strahlung polymerisierte bzw. depolymerisierte Gebiete entstehen, die chemisch und/oder durch die Strahlung aufgerauht werden, daß nicht polymerisierte bzw. nicht depolymerisierte Teile der Schicht als Kleber wirken und/oder abgelöst werden und daß an die Gebiete  
10 zunächst Teile von mindestens einer Aktivatorlösung adsorptiv gebunden werden.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht als strahlungsempfindliche Aktivatorschicht ausgebildet wird und daß die elektromagnetische Strahlung mindestens ein Gebiet erzeugt, das eine nachfolgende chemische Metallabscheidung katalysiert.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht als strahlungsempfindliche, eine nachfolgende Metallisierung katalysierende Aktivatorschicht ausgebildet wird und daß die elektromagnetische Strahlung mindestens ein Gebiet erzeugt, auf dem eine nachfolgende Metallabscheidung vermieden wird.
- 25 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektromagnetische Strahlung von mindestens einem Laser erzeugt wird.

...

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die von dem Laser ausgesandte Strahlung in ihrer Intensität moduliert wird nach Maßgabe von mindestens einem der zu erzeugenden Gebiete.
- 05 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Laser von mindestens einer Datenverarbeitungsanlage gesteuert wird nach Maßgabe der zu erzeugenden Gebiete.
- 10 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Gebiet durch mindestens ein außenstromlos arbeitendes chemisches Metallisierungsbad metallisiert wird.

...

Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH  
Theodor-Stern-Kai 1  
D-6000 Frankfurt (Main) 70

Z13 PTL-UL/Ja/rs  
UL 81/89

### Beschreibung

#### Verfahren zur selektiven chemischen Metallisierung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Die Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung sogenannter Leiterplatten, die in der Elektroindustrie verwendet werden.

05

Ein wichtiger Schritt bei der Herstellung der Leiterplatten ist die Übertragung eines Leiterbahnmusters von einer Vorlage auf ein Leiterplatten-Basismaterial, das Substrat. Dieses erfolgt z.B. mit Hilfe des Sieb- oder Photodrucks

10

sowohl bei der in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle angewendeten Substraktivtechnik als auch in der Semi- und Volladditivtechnik. Die Herstellung von Leiterplatten im Siebdruckverfahren ist wirtschaftlich, da dieses Druckverfahren das Aufbringen des Leiterbahnmusters auf einfache

...

- Weise ermöglicht. Im Positiv- und im Negativdruck sind Abmessungen und Abstände der Leiterbahnen von 0,2 bis 0,3 mm geläufig. Der Aufdruck der jeweiligen Siebdruckfarben wird mit Siebdruck-Schablonen in Siebdruckmaschinen durchgeführt.
- 05 Die Herstellung solcher Druckformen ist aufwendig und auf jeweils ein Leiterbahnmuster beschränkt. Flexibler ist die Photodruckmethode. Hier wird durch eine Maske eine lichtempfindliche Schicht bestrahlt, die beim Subtraktivverfahren aus einem Photoresist und beim Additivverfahren aus einer sensibilisierten Aktivatorschicht bestehen kann. Nachteil dieser Verfahren ist, daß zwischen Maske und Photoresist bzw. zwischen Maske und Aktivatorschicht auf dem Basismaterial bei der Belichtung nur ein geringer Abstand bestehen darf, um Unterstrahlungen der Maske zu vermeiden;
- 10 d.h. die Maske muß an das Substrat angepreßt werden, was insbesondere bei unebenen Substratoberflächen problematisch ist. Entsprechendes gilt auch für eine Projektionsbelichtung.
- 15

- Aus der Europäischen Patentanmeldung 19 064 ist
- 20 ein in Substraktivtechnik arbeitendes Verfahren bekannt, bei dem ein mit einer Metallschicht beschichtetes Substrat in ein Gefäß mit einer Ätzlösung oder einem Elektrolyten und einer separaten Kathode getaucht wird. Ein scharf gebündelter Strahl elektromagnetischer Strahlung wird auf
- 25 die metallisierte Substratoberfläche auf die Stellen gerichtet, an denen durch eine lokale Aufheizung die chemische Reaktion oder der elektrochemische Abtragungsprozeß beschleunigt werden soll.

- Ein erster Nachteil eines derartigen Verfahrens besteht
- 30 darin, daß die elektromagnetische Strahlung zunächst eine wäßrige Lösung durchqueren muß bevor die Substratoberfläche

getroffen wird, so daß Streuung und Absorption der Strahlung in der Lösung berücksichtigt werden müssen.

Ein zweiter Nachteil besteht darin, daß zunächst die gesamte Substratoberfläche metallisiert werden muß, was unwirtschaftlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein maskenlos arbeitendes Verfahren anzugeben, daß es auf wirtschaftliche Weise ermöglicht, insbesondere auf elektrisch isolierenden Substratoberflächen ein elektrisch leitendes Leiterbahnenmuster aufzubringen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs 1 angegebenen Merkmale.

Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen entnehmbar.

Ein erster Vorteil der Erfindung besteht darin, daß ein additiv arbeitendes Metallisierungsverfahren angewandt wird, so daß bei der Substratoberfläche lediglich die Gebiete metallisiert werden, die elektrisch leitfähig sein sollen.

Ein zweiter Vorteil besteht darin, daß die verwendete elektromagnetische Strahlung, z.B. sichtbares Laserlicht, derart scharf fokussiert werden kann, nahezu bis zur halben Wellenlänge des Laserlichtes, daß z.B. ein Leiterbahnenmuster mit einer hohen Leiterbahndichte (Leiterbahnen/mm) erzeugt werden kann. Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

...

Ein zu erzeugendes Leiterbahnenmuster wird zunächst vor-  
 teilhafterweise in einer elektronischen Datenbearbeitungs-  
 anlage, z.B. einem Mikroprozessor, gespeichert. Diese Spei-  
 cherung ist z.B. dadurch möglich, daß eine gezeichnete  
 05 und/oder gedruckte Papiervorlage, die dem Leiterbahnen-  
 muster entspricht, mit Hilfe eines sogenannten Digitali-  
 sierers in einen elektronischen Datenspeicher der Datenver-  
 arbeitungsanlage übertragen wird. Nach Maßgabe dieser ge-  
 speicherten Daten steuert die Datenverarbeitungsanlage ei-  
 10 ne Strahlungsquelle, z.B. einen intensitätsmodulierbaren  
 Laser, und/oder eine Einrichtung zur genauen Positionierung  
 (z.B. ein Kreutztisch) der Substratoberfläche, die strahlungs-  
 empfindliche Bereiche besitzt. Diese Bereiche können die  
 gesamte Substratoberfläche umfassen oder z.B. lediglich un-  
 15 gefähr diejenige Substratoberfläche bedecken, die das end-  
 gültige Leiterbahnenmuster aufnehmen soll. In diesen strah-  
 lungsempfindlichen Bereichen werden durch die Strahlung,  
 z.B. Laserlicht, Gebiete erzeugt, die eine nachfolgende  
 haftfeste Metallisierung ermöglichen. Das beschriebene Ver-  
 20 fahren wird in den folgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Ein Leiterplatten-Basismaterial, das Substrat, beispiels-  
 weise ein an der Substratoberfläche harzreiches glasfaser-  
verstärktes Epoxidharzmaterial, wird mit einer Schicht,  
 dem strahlungsempfindlichen Bereich, versehen, deren selek-  
 tive Beiz- oder Ätzwirkung durch Laserlicht aktiviert wird.  
 Eine derartige Schicht kann z.B. aus jedem Peroxidgruppen  
 30 enthaltendem Material bestehen, das bei Belichtung mit ei-  
 nem UV-Laser Ozon bzw. angeregten Sauerstoff abgibt oder  
 erzeugt und damit in einem Gebiet einen selektiven oxida-  
 tiven Aufschluß der Substratoberfläche bewirkt. Die aufge-  
 schlossenen Gebiete der Substratoberfläche sind wesentlich

base  
layer  
is a FR425  
activated by  
etching or laser beam

...



hydrophiler als ihre Umgebung. Dadurch ist es möglich, die Gebiete mit Aktivierungslösungen haftfest zu aktivieren, während die Umgebung der Gebiete nach diversen Reinigungs- und Spülschritten keine Aktivatorkeime adsorbiert hat.

- 05 Eine darauf folgende haftfeste chemische Metallisierung findet deshalb lediglich an den vorbehandelten Gebieten des Basismaterials statt.

- Alternativ zu einer laserinitiierten Substratbeizung mit aktivem Sauerstoff kann auch eine solche mit Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ) verwendet werden, wenn ein  $\text{SO}_2$ - bzw.  $\text{SO}_3$ -bildendes Schichtmaterial eingesetzt wird.
- 10

#### Beispiel 2

Auf ein nicht kupferkaschiertes Leiterplatten-Basismaterial z.B. auf Epoxidharz, wird eine photochemisch vernetzbare Schicht, z.B. aus einem nicht vollständig vernetzten cis-Polyisopren-Polymer aufgebracht, die eine große chemische Affinität zum Basismaterial besitzt. Durch selektives Belichten mit einem intensitätsmodulierten UV-Laser wird diese Schicht in den Gebieten, die nachher Leiterbahnen darstellen sollen, durch im wesentlichen vollständige Vernetzung gehärtet. Die nicht gehärteten Teile werden mit einem geeigneten Lösungsmittel abgelöst. Anschließend werden die gehärteten Teile auf dem Substrat z.B. mit Chromschwefelsäure oxidativ aufgeschlossen, in eine Aktivierungslösung

20

25 getaucht und intensiv gespült. Die Aktivierungslösung bleibt bevorzugt an den aufgeschlossenen Polymerschichten adsorptiv gebunden und dient als Grundlage für die weitere Metallisierung, da die Epoxidharz-Oberfläche unter vergleichbaren Bedingungen nicht aufgeschlossen wird.

*semiconductor layer  
over the base layer*

15

*the semiconductor layer  
for further  
metallization*

...

Beispiel 3

Wie in Beispiel 2 wird eine Schicht durch selektives Belichten mit einem intensitätsmodulierten UV-Laser gehärtet. Im Unterschied zu Beispiel 2 wird ein Schichtmaterial, z.B. auf Nitrilkautschuk/Phenolharz-Basis, verwendet, das im gehärteten Zustand hydrophobe Eigenschaften aufweist, während der nicht gehärtete Zustand als hydrophiler Kleber wirkt. Durch Tauchen in eine wässrige Aktivatorlösung werden in den hydrophilen Bereichen Aktivatorkeime adsorbiert, die nach intensivem Spülen die Metallisierung in außenstromlosen chemischen Metallisierungsbädern katalysieren.

Beispiel 4

Auf eine elektrisch nichtleitende Substratoberfläche wird ein Material, z.B. auf der Basis von Phenol-Formaldehydharz mit Naphthochinondiazid als Schicht aufgebracht, das durch Belichten in geeigneten Entwicklerlösungen wieder löslich wird. Nach dem selektiven Belichten mit Hilfe eines intensitätsmodulierten Lasers werden die belichteten Materialteile herausgelöst und die zurückbleibenden Polymer-  
teile z.B. mit Chromschwefelsäure oxidativ aufgeschlossen. Eine derart behandelte Substratoberfläche wird lediglich auf den selektiv aufgeschlossenen Gebieten Aktivatorkeime adsorbieren und nach den notwendigen Spülschritten lediglich an diesen Gebieten chemisch metallierbar sein.

Beispiel 5

Analog zu Beispiel 4 wird ein elektrisch isolierendes Schichtmaterial, z.B. auf Polyvinylacetat- oder Polyamid-Basis, auf eine Substratoberfläche aufgebracht, das in den Gebieten, wo es durch einen IR-Laser belichtet wird, erweicht und wie ein Schmelzkleber wirkt. Dadurch ist es möglich, vorher aufgebrachte Aktivatorkeime fest zu adsorbieren.

...

ren und nach entsprechenden Spülschritten das Substrat selektiv chemisch zu metallisieren.

#### Beispiel 6

- Zunächst wird im ersten Verfahrensschritt eine lichtempfindliche Aktivatorschicht auf einem elektrisch nichtleitendem Basismaterial aufgebracht. Da durch Belichten mit einem intensitätsmodulierten Laser selektiv Keime erzeugt werden, handelt es sich hier um ein nach dem Negativ-Prinzip arbeitendes System. Nimmt man z.B. die wäßrige Lösung eines dreiwertigen Eisenoxalats und eines zweiwertigen Palladiumsalzes und benetzt damit die Substratoberfläche, so wird  $\text{Fe}^{3+}$  unter gleichzeitiger Einwirkung von Oxalat und Laserlicht zu  $\text{Fe}^{2+}$  reduziert.  $\text{Fe}^{2+}$  ist wiederum in der Lage,  $\text{Pd}^{2+}$  zu Pd-Keimen zu reduzieren. Diese Pd-Keime katalysieren eine Metallabscheidung in chemischen Metallisierungsbädern.

#### Beispiel 7

- Dieses Beispiel beschreibt ein nach dem Positiv-Prinzip arbeitendes System. Wird z.B. eine nichtleitende Substratoberfläche benetzt mit einer auf pH 3,8 eingestellten Lösung von  $\text{GaCl}_3$  und  $\text{SnCl}_2$ , so läßt sich die entstandene Beschichtung mit Hilfe eines intensitätsmodulierten Laserstrahls an den Stellen, an denen Licht auftrifft, selektiv deaktivieren. Der große Vorteil des Laserstrahls, dessen Wellenlänge hier im UV, bei anderen Schichten im VIS- oder IR-Bereich liegen kann, ist seine hohe Bündelung und damit seine Trennschärfe. Die deaktivierten Stellen bleiben bei der anschließenden Metallisierung inert, so daß sich die gewünschten Metallmuster aufbauen lassen auf den aktivierten Gebieten.

...

DOCKET NO: GR00P1582  
SERIAL NO: 09/817, 967  
APPLICANT: Lowell et al

LERNER AND GREENBERG P.A.  
P.O. BOX 2480  
HOLLYWOOD, FLORIDA 33022  
TEL. (954) 925-1100